

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

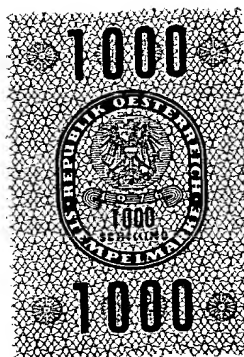
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1014 WIEN, KOHLMARKT 8 - 10



EP 99/09517



REC'D 23 DEC 1999

WIPO PCT

Aktenzeichen A 2173/98

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

die Firma DSM Chemie Linz GmbH  
in A-4021 Linz, St. Peter-Straße 25,

am 28. Dezember 1998 eine Patentanmeldung betreffend

**"Verfahren zur Herstellung von Glycoxylsäureestern  
oder deren Hydrate",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der  
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten  
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 4. Oktober 1999

Der Präsident.

i. A.

  
Kanzleirat FÜHRLINGER  
Fachobersinspektor



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT  
Verwaltungsstellen-Direktion

.....360,- s 26,16..... €

Kanzleigegebühr bezahlt.

*Ballhaus*

entweder mit einem Dialkylsulfid oder durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff zu Menthylglyoxylat reduziert wird.

Der Nachteil bei den bisher bekannten Verfahren ist jedoch, daß nach dem Ozonolyseschritt peroxidhaltige Ozonolyseprodukte vorliegen, die anschließend in einem zweiten Schritt, entweder mittels katalytischer Hydrierung oder in Anwesenheit von Dialkyl- oder Arylsulfiden, Trialkylphosphiden, zu den entsprechenden Glyoxylsäureestern reduziert werden müssen.

Zur Vermeidung dieser Probleme wurde in EP 0 884 232 A1 vorgeschlagen, z. B. MGH über Ozonolyse von Maleinsäuremonomenthylester-Natriumsalz als Edukt herzustellen. Bei diesem Verfahren entfällt zwar der bisher notwendige Reduktionsschritt, das eingesetzte Edukt ist jedoch am Markt nicht erhältlich und muß demnach in einer zusätzlichen Stufe durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Menthol hergestellt werden.

Aus DE 44 35 647 ist weiters ein Verfahren bekannt, bei welchem eine 50 %ige Glyoxylsäure-Lösung mit einem Überschuß an Menthol mit Hilfe von Schwefelsäure und azeotroper Entfernung von Wasser verestert wird. Das Monohydrat von MGH wird durch Bildung eines Bisulfitadduktes und Phasentrennung mit anschließender Freisetzung aus dem Addukt aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der aufwendigen Isolierung, der notwendigen sehr schonenden Trocknung des Produktes und den erheblichen Abfallmengen.

Aus Tetrahedron Lett. 39, 4223-4226 (1998) ist die Umesterung von Glyoxylsäureethylesterdiethylacetal mit Titan-(IV)ethanolat bekannt. Bei

dieser Reaktion wird jedoch erstens von einem teuren Edukt ausgegangen und zweitens ist die beschriebene Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach beendeter Reaktion durch Hydrolyse des Katalysators und Flashchromatographie problematisch und für den industriellen Maßstab zu teuer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach ein Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern zu finden, das oben angeführte Nachteile bisher bekannter Verfahren nicht aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Glyoxylsäureesterhemiacetal

- a) direkt mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert wird oder
- b) zuerst in das entsprechende Glyoxylsäureestervollacetal überführt und dann mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert wird,

worauf im Anschluß an a) und b) eine Acetalspaltung zum gewünschten, freien Glyoxylsäureester oder dessen Hydrat erfolgt.

Erfindungsgemäß wird von einem Glyoxylsäureesterhemiacetal ausgegangen.

Geeignete Glyoxylsäureesterhemiacetale sind beispielweise in EP-P-0 099 981 beschrieben.

Bevorzugt sind Glyoxylsäuremethylestermethylehemiacetal (GMHA), Glyoxylsäureethylesterhemiacetale, Glyoxylsäurepropylesterhemiacetale, Glyoxylsäure-i-propylesterhemiacetale, Glyoxylsäure-t-oder-n-butylesterhemiacetale.

038040  
(5) Int. Cl.

A2173/98-1

Urtext

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(73) Patentinhaber: DSM Chemie Linz GmbH, Linz OÖ

(54) Gegenstand: Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern  
oder deren Hydrate

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(67) Umwandlung aus GM

(62) Ausscheidung aus:

(22) (21) Angemeldet am:

(33) (32) (31) Unionspriorität:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgegeben am:

(72) Erfinder:

(60) Abhängigkeit:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:



## Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern oder deren Hydrate

Glyoxylsäureester, wie etwa Ethyl-, Methyl- und Benzylglyoxylat oder L-(-)-Menthylglyoxylat sind wichtige Reagentien in der organischen Chemie, da die  $\alpha$ -Oxo-Ester Gruppe eine sehr reaktive Gruppe darstellt, die an einer Vielzahl von Reaktionen teilnehmen kann. L-(-)-Menthylglyoxylat (MGH) ist beispielsweise ein wichtiger  $C_2$ -Baustein für die asymmetrische Synthese, für chirale Acetale, wie etwa Oxathiolane, für stereokontrollierte Additionsreaktionen an Alkenen und Nitroalkanen oder für Grignard-Reaktionen.

Die Herstellung von Glyoxylsäureestern aus den entsprechenden Maleinsäure- oder Fumarsäurediestern, mittels eines zweistufigen Ozonolyse- und Reduktionsprozesses ist bereits aus mehreren Literaturstellen bekannt.

So werden beispielsweise gemäß J. Org. Chem. 1982, 47, S 891 - 892 Ethyl-, Methyl- oder Benzylglyoxylate durch Ozonolyse der entsprechenden Maleinsäurediester in Dichlormethan, anschließender Reduktion des Ozonides mittels Dimethylsulfid und nachfolgender Destillation erhalten.

Gemäß WO 96/22960 ist ebenfalls ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Menthylglyoxylat als Zwischenprodukt für Dihydroxyessigsäurementhylester beschrieben, bei welchem Dimenthylmaleat oder -fumarat in der ersten Stufe in einem Halogenkohlenwasserstoff oder Carbonsäureester, bevorzugt in Gegenwart eines niederen aliphatischen Alkohols ozonisiert wird und in der zweiten Stufe das entstandene Ozonolyseprodukt



038040

Besonders bevorzugt wird GMHA als Ausgangsverbindung eingesetzt.

Glyoxylsäureester bzw. deren Hydrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, sind Verbindungen, deren Esterteil sich sowohl von chiralen als auch von nichtchiralen primären, sekundären oder tertiären Alkoholen ableitet.

Ester von primären Alkoholen leiten sich dabei bevorzugt von Ethanol, Butanol, Propanol und Hexanol ab. Bevorzugt werden Ester von sekundären oder tertiären Alkoholen, insbesondere von acyclischen, monocyclischen, bicyclischen Terpenalkoholen oder von acyclischen, monocyclischen, tricyclischen Sesquiterpenalkoholen, Di- oder Triterpenalkoholen hergestellt, die gegebenenfalls substituiert sein können.

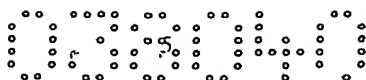
Besonders bevorzugte Endprodukte sind Glyoxylsäureester oder deren Hydrate, die sich von gegebenenfalls verschieden substituierten monocyclischen oder bicyclischen Terpenalkoholen, wie etwa von Mentholen, Phenylmenthol, Borneol, Fenchol u.s.w. ableiten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Halbacetal entweder direkt (Variante a) zum gewünschten Glyoxylsäureester umgesetzt werden, oder zuerst in das entsprechende Vollacetal überführt werden (Variante b), das dann analog zu Variante a) umgeestert wird.

Die Überführung des Halbacetals in das entsprechende Vollacetal erfolgt in an sich bekannter Weise mittels eines Alkohols und saurer Katalyse.

Die Acetalisierung erfolgt dabei bevorzugt mit dem Alkohol, der bereits im Halbacetal enthalten ist. Es ist jedoch auch möglich gemischte Vollacetale herzustellen.

Geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol.



Bevorzugt werden die Halbacetale demnach in Glyoxylsäureesterdimethylacetale, -diethylacetale, u.s.w., überführt. Besonders bevorzugt ist das Glyoxylsäuremethylester-dimethylacetal.

Der entsprechende Alkohol wird für die Acetalisierung entweder flüssig oder dampfförmig eingesetzt. Bevorzugt erfolgt die Acetalisierung mit Alkoholdampf.

Als Katalysator eignen sich übliche Säuren, wie  $H_2SO_4$ , p-Toluolsulfonsäure, saure Ionentauscher, u.s.w.

Bevorzugt wird  $H_2SO_4$  eingesetzt.

Das sich abspaltende Wasser wird bevorzugt mit dem überhitzten Alkoholdampf ausgetragen und somit kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch abgezogen.

Die Umesterung der Halb- oder Vollacetale erfolgt in einem Alkohol als Reaktionsmedium. Bevorzugt werden wasserfreie Alkohole eingesetzt.

Um die oben beschriebenen Glyoxylsäureester zu erhalten wird demnach derjenige Alkohol eingesetzt, der zu dem gewünschten Esterteil im Endprodukt führt.

Dies sind demnach chirale oder nichtchirale, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole, bevorzugt sekundäre oder tertiäre Alkohole, insbesondere acyclische, monocyclische, bicyclische Terpenalkohole, mono- oder tricyclische, Sesquiterpenalkohole, Di- oder Triterpenalkohole.

Besonders bevorzugte Alkohole sind daher wiederum gegebenenfalls verschieden substituierte mono- oder bicyclische Terpenalkohole, wie etwa Menthole, Phenylmenthol, Borneol, Fenchol u.s.w.

Der entsprechende Alkohol kann in einer äquimolaren Menge aber auch sowohl im Überschuß als auch im Unterschluß eingesetzt werden.

038040

So ist es bevorzugt bei billigeren Alkoholen, diese im Überschuß zum Halb- bzw. Vollacetal zuzugeben, während bei teuren Alkoholen, wie etwa Menthol u.s.w. das Acetal im Überschuß verwendet wird.

Zusätzlich zum eingesetzten Alkohol kann noch ein weiteres wasserfreies Lösungsmittel wie etwa unsubstituierte oder substituierte  $C_5 - C_{20}$  Alkane, wie z.B. Hexan und Heptan usw., sowie Alkene, Siliziumverbindungen wie etwa Silikonöle u.s.w. oder andere unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Die Umesterung findet erfindungsgemäß in Anwesenheit spezieller Katalysatoren statt. Als Katalysatoren kommen Zinn-, Titan- oder Zirkonsäureester, Lithiumverbindungen, sowie basische Katalysatoren in Frage.

Geeignete Katalysatoren sind aus der Gruppe der Zinnkatalysatoren Dialkylzinndicarboxylate mit 1 - 12-C-Atomen im Alkylteil. Als Dicarboxylatteil kommen Diacetate, Dilaurate, Maleate, Diisooctoate, oder gemischte Dicarboxylate, insbesondere mit längerkettigen Fettsäureestern in Frage.

Beispiele dafür sind Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiisooctoat, Dibutylzinmaleat, Dioctylzinndilaurat, u.s.w.

Bevorzugt wird Dibutylzinndiacetat, gemischte Dibutylzinndicarboxylate mit längerkettigen Fettsäureestern und Dioctylzinndilaurat eingesetzt.

Als Titankatalysatoren eignen sich Titan(IV)-ethanolat, -isopropanolat, -propanolat, -butanolat, -isobutanolat, u.s.w.

Bevorzugt wird Titan(IV)isopropanolat eingesetzt.

Aus der Gruppe der Zirkonkatalysatoren eignen sich Zirkonate, wie Tetrapropylzirkonat, Tetraisopropylzirkonat, Tetrabutylzirkonat, Zitronensäurediethylzirkonat, u.s.w.

039040

Als Lithiumkatalysatoren können Lithiumsalze z.B. Chloride, Lithiumalkoxide oder -hydroxide aber auch organische Lithiumverbindungen wie etwa Butyllithium eingesetzt werden. Bevorzugter Lithiumkatalysator ist Butyllithium.

Insbesondere bei Variante b) können jedoch auch basische Katalysatoren wie etwa Alkali (Na,K)-verbindungen, Erdalkali(Mg) oder Aluminiumverbindungen verwendet werden. Beispiele dafür sind Hydroxide, Alkoholate oder metallorganische Verbindungen.

Bevorzugt werden Zinn-, Titan- oder Lithiumkatalysatoren verwendet.

Bei der direkten Umesterung des Halbacetals nach Variante a) werden bevorzugt Dialkyl-zinndicarboxylate als Katalysatoren zugesetzt.

Die Menge an eingesetztem Katalysator liegt bei 0,001 bis 20 mol %, bevorzugt bei 0,005 bis 5 mol% und besonders bevorzugt bei 0,02 bis 3 mol%.

Das Reaktionsgemisch wird sowohl bei Variante a), als auch bei Variante b) bevorzugt bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhitzt, sodaß die Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von den Reaktanten zwischen 20°C und 200°C liegt. Die Umesterung kann weiters bei Normaldruck, aber auch bei reduziertem oder Über-Druck von 0,001 bis 200 bar durchgeführt werden. Bevorzugt liegt der Druck zwischen 0,01 bis 10 bar, besonders bevorzugt ist Normaldruck. Der bei der Umesterung abgespaltene Alkohol wird bevorzugt kontinuierlich abdestilliert.

038040

Wird als Alkohol ein nicht-wasserfreier Alkohol eingesetzt, so wird das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Katalysators erhitzt, das Wasser abdestilliert und erst dann der Katalysator zugegeben.

Die Abtrennung des Katalysators nach erfolgter Umsetzung gelingt in guter Ausbeute durch Waschen mit Wasser, Hydrolyse des Katalysators und Filtration des ausgefallenen Metalloxides oder bevorzugt durch Abdestillieren des Produktes vom Katalysator, vorzugsweise auf einem Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer. Es ist auch möglich, insbesondere bei der Abtrennung durch Abdestillieren des Produktes, den abgetrennten Katalysator bzw. den Destillationsrückstand einem neuen Reaktionsansatz rückzuführen.

Im Anschluß an die Umesterungsreaktion erfolgt die Acetalspaltung zum freien Glyoxylsäureester bzw. zu dessen Hydrat. Die Acetalspaltung wird mittels saurer Katalyse oder in Anwesenheit von Lanthanidenkatalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren für die saure Katalyse eignen sich Säuren, bei welchen die Gefahr der Hydrolyse des Esterteiles möglichst gering ist. Beispiele dafür sind  $H_2SO_4$ , p-Toluolsulfonsäure, u.s.w. und insbesondere für Variante b) Ameisensäure, Essigsäure u.s.w. Als Lanthaniden kommen diverse Verbindungen von Cer, Lanthan, Ytterbium, Samarium u.s.w. in Frage.

Dies sind insbesondere Chloride, Sulfate, Carboxylate.

Bei der Acetalspaltung werden die freien Aldehydgruppen des Glyoxylsäureesters unter Abspaltung des entsprechenden Alkoholes gebildet. Der Alkohol wird dabei bevorzugt kontinuierlich abdestilliert.

Als Endprodukt wird das Hydrat des gewünschten Glyoxylsäureesters bevorzugt, sodaß der freie Glyoxylsäureester gegebenenfalls noch durch Wasserzugabe in das Hydrat überführt wird.

033040

In einer besonderen Ausführungsform wird das Glyoxylsäureestermethylhalb- oder Voll-acetal nach erfolgter Umesterung mittels Ameisensäure gespalten. Dabei wird durch die Reaktion des sich abspaltenden Methanols und der Ameisensäure Methylformiat und Wasser gebildet. Das Methylformiat wird abgetrennt, das Reaktionswasser bildet direkt das gewünschte Hydrat des Glyoxylsäureesters.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Acetal der Variante a) oder b) mit Ameisensäure kurzfristig, d.h. unter einer Stunde zum Siedepunkt erhitzt, das Methylformiat abgezogen und das verbleibende Reaktionsgemisch rasch abgekühlt.

Diese Verfahrensvariante ist bei der Herstellung des Menthylesters von besonderem Vorteil, da die Nebenproduktbildung, d.h. die Menthenbildung vermieden wird.

Restliche Ameisensäure wird extrahiert oder bevorzugt abdestilliert. Das verbleibende Reaktionsgemisch wird entweder direkt noch warm oder nach Erwärmen bevorzugt in Hexan gelöst.

Anschließend wird die Hexanlösung mit warmen Wasser gewaschen und das Endprodukt aus der organischen Phase zum Auskristallisieren gebracht. Die Hexan-Mutterlauge kann für nachfolgende Isolierungen ohne Qualitätsverlust für das Endprodukt rückgeführt und wiedereingesetzt werden.

Bevorzugt werden die gewünschten Endprodukte mittels Variante b) hergestellt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Umsätze bis zu 100 % erzielt, die Ausbeuten liegen bei über 95 %, während gemäß dem Stand der Technik (Tetrahedon) nur bis zu 80 % Ausbeute erreicht werden. Durch die

030040

schonenden Umesterungsbedingungen können Produktreinheiten von über 99,9 % bis zu 100 % erhalten werden.

402g (3 mol) Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal, 312g (2mol) L-Menthol und 1g Dibutylzinndiacetat wurden in der im Schritt a) beschriebenen Apparatur auf 105 °C erhitzt. Durch die Umesterung entstandenes Methanol wurde laufend am Kopf der Kolonne abgenommen. Nach 15 h war die Umsetzung beendet. Der Restgehalt an L-Menthol betrug < 0,1% (GC). Das Reaktionsgemisch wurde am Kurzwegverdampfer bei 10 mbar vom Katalysator befreit, wobei am



Sumpf des Kurzwegverdampfers ca. 15g Katalysator-Lösung und im Destillat des Kurzwegverdampfers 635 g Reaktionsgemisch anfielen. Das Reaktionsgemisch wurde nun im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wurden 130 g (0,97 mol) Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal und 501 g (1,94 mol) L-Menthylglyoxylatdimethylacetal mit einem Gehalt von 99% erhalten. Die Ausbeute bezogen auf Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal betrug 97% der Theorie.

Die am Sumpf des Kurzwegverdampfers angefallene Katalysator-Lösung wurde in einem neuen Arbeitsgang anstatt des frischen Dibutylzinndiacetats eingesetzt. Nach Durchführung des Versuches mit 402g Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal und 312g L-Menthol wie oben angegeben wurden 509 g (1,95 mol) L-Menthylglyoxylatdimethylacetal mit einem Gehalt von 99% erhalten. Die Ausbeute bezogen auf Glyoxylsäuremethylesterdimethylacetal betrug daher 98% der Theorie.

***c) Acetalspaltung L-Menthylglyoxylatdimethylacetal zu L-Menthylglyoxylatmonohydrat***

100g (0,39 mol) L-Menthylglyoxylatdimethylacetal und 400g Ameisensäure wurden in der im Schritt a) beschriebenen Apparatur 12 min zum Sieden erhitzt. Am Kopf der Kolonne wurde Methylformiat abgenommen, während die Ameisensäure bei einer Sumpftemperatur von ca. 100°C im Reaktionssystem gehalten wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, die Apparatur evakuiert und die Ameisensäure abgezogen. Der Rückstand wurde in 800g n-Hexan durch kurzes Erhitzen auf Siedetemperatur gelöst. Die Hexanlösung wurde zweimal mit je 400 ml 60°C heißem Wasser gewaschen. Danach wurde die Hexanlösung abgekühlt, wobei L-Menthylglyoxylatmonohydrat auskristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert, der Filterkuchen mit 100 g kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum bei Raum-

038040

temperatur getrocknet. Es wurden 64,6g (0,28 mol) L-Menthylglyoxylatmonohydrat mit einer Reinheit von 99,8 % (HPLC) erhalten. Der Drehwert ( $\alpha_D^{20} = -74^\circ$ ,  $c = 1$  g/100ml, Acetonitril/Wasser 95:5) sowie die FTIR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entsprachen.

Die Mutterlauge und das Wasch-Hexan wurden vereinigt, auf 800 g eingeeengt und anstatt des frischen n-Hexans in einem neuen Arbeitsgang eingesetzt. Nach Durchführung des Versuches mit 100 g L-Menthylglyoxylatdimethylacetal und 400 g Ameisensäure wie oben angegeben wurden 86,4g (0,38 mol) L-Menthylglyoxylatmonohydrat mit einer Reinheit von 99,8 % (HPLC) erhalten. Der Drehwert ( $\alpha_D^{20} = -74^\circ$ ,  $c = 1$  g/100ml, Acetonitril/Wasser 95:5) sowie die FTIR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entsprachen. Die Ausbeute betrug daher 97% der Theorie.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glyoxylsäureesterhemiacetal
  - a) direkt mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert wird oder
  - b) zuerst in das entsprechende Glyoxylsäureestervollacetal überführt und dann mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert wird,worauf im Anschluß an a) und b) eine Acetalspaltung zum gewünschten, freien Glyoxylsäureester oder dessen Hydrat erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Glyoxylsäureesterhemiacetale Glyoxylsäuremethyl-, ethyl-, n- oder i-propyl- oder t- oder -n-butylesterhemiacetale eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung in das Vollacetal mittels eines flüssigen oder dampfförmigen Alkohols aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, in Gegenwart einer Säure als Katalysator erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung mittels eines chiralen oder nichtchiralen, primären, sekundären oder tertiären Alkohols erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol ein acyclischer, monocyclischer, bicyclischer Terpenalkohol, ein acy-

033040

clischer, mono- oder tricyclischer Sesquiterpenalkohol, Di- oder Triterpenalkohol eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Zinn-, Titan- oder Zirkonsäureester, eine Lithiumverbindung oder als basischer Katalysator eine Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumverbindung eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Dialkylzinndicarboxylate mit 1 - 12 C-Atomen im Alkylteil, Titan (IV)-ethanolat, -i- oder n-propanolat, -n oder i-butanolat oder Butyllithium eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acetalspaltung mittels saurer Katalyse in Anwesenheit von  $H_2SO_4$ , p-Toluolsulfonsäure, Ameisensäure oder Essigsäure oder in Anwesenheit eines Lanthanidenkatalysators durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Acetalspaltung durch kurzfristiges Erhitzen des Acetals bis zu 1 Stunde bis zum Siedepunkt mit Ameisensäure, Entfernen des gebildeten Formiates und raschem Abkühlen erfolgt, worauf das Produkt aus einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls nach vorheriger Extraktion von Verunreinigungen mit Wasser, auskristallisiert und isoliert wird.

O.Z. 1179

21.12.1998

  
DSM Chemie Linz GmbH

038040

## Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäureestern aus Glyoxylsäureester-hemiacetalen, die entweder

- a) direkt mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert werden oder
- b) zuerst in die entsprechenden Glyoxylsäureestervollacetale überführt und dann mit einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators umgeestert werden,

worauf im Anschluß an a) und b) eine Acetalspaltung zum gewünschten, freien Glyoxylsäureester oder dessen Hydrat erfolgt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**